

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 335 067
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89100694.2

51

Int. Cl.4: **C07C 85/04 , C07C 87/30**

22

Anmeldetag: 17.01.89

30

Priorität: 31.03.88 DE 3810953

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.10.89 Patentblatt 89/40

64

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB NL SE

71

Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

72

Erfinder: **Siray, Mustafa, Dr.**
Gleiwitzer Strasse 3
D-6450 Hanau 9(DE)
Erfinder: **Kleinschmit, Peter, Dr.**
Wildaustrasse 19
D-6450 Hanau 9(DE)

54

Verfahren zur Herstellung von Tetrapropylammoniumbromid.

57

Verfahren zur Herstellung von Tetrapropylammoniumbromid, bei dem man Tripropylamin mit Propylbromid in einem polaren Lösungsmittel bei einer Temperatur von 60 bis 160 °C umsetzt.

EP 0 335 067 A1

Verfahren zur Herstellung von Tetrapropylammoniumbromid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tetrapropylammoniumbromid.

Tetrapropylammoniumbromid wird als Reagenz bei der Herstellung von Zeolith ZSM-5 eingesetzt (US-PS 3,702,886 und EP-PS 41 621).

Aus der EP-PS 41 621, Seite 1, Zeile 15 ist bekannt, daß Tetrapropylammoniumbromid eine nur schwer zugängliche quarternäre Stickstoffbase ist.

Es besteht somit ein Bedürfnis nach einem einfachen und wirtschaftlichen Verfahren zur Herstellung von Tetrapropylammoniumbromid.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tetrapropylammoniumbromid, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Tripropylamin mit Propylbromid einem polaren Lösungsmittel bei einer Temperatur von 60 bis 160 ° C umsetzt.

Als polares Lösungsmittel kann Nitromethan, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Dimethylformamid oder N,N-Dimethylpyrol eingesetzt werden.

Die Zeit, in der die Umsetzung durchgeführt wird, kann 2 bis 32, vorzugsweise 2 bis 15 oder 4 bis 12 Stunden betragen.

Die Reaktionstemperatur kann vorzugsweise 80 bis 140 ° C, insbesondere 100 bis 130 ° C betragen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann das Verhältnis von Tripropylamin und Propylbromid zu Lösungsmittel 20 bis 60 % betragen. Dieser Wert errechnet sich aus der Formel

$$\frac{\text{ml Lösungsmittel}}{\text{ml Propylbromid} + \text{ml Tripropylamin}} \cdot 100 = \text{Verhältnis}$$

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß bei dem Abkühlen des Lösungsmittels bzw. der Reaktionsmischung 65 Gew.-% des Produktes analysenrein und kristallin ausfällt (bezogen auf Tripropylamin).

Die Mutterlauge kann ohne Aufarbeiten für den nächsten Ansatz verwendet werden.

Ein Umkristallisieren des Reaktionsproduktes ist nicht notwendig.

Beispiel 1

135 g (1,09 mol) Propylbromid und 140 g (0,96 mol) Tripropylamin werden mit 200 ml Dimethylformamid in einer mit Rückflußkühler und Thermometer versehene Apparatur 6 Stunden unter Rühren bis 130 ° C erwärmt. Der Endpunkt ist am Verschwinden der zwei Phasen, die sich aus Propylbromid und Dimethylformamid/Tripropylamin bilden, und Temperaturanstieg erkennbar. Beim Erkalten der so hergestellten Lösung fallen Tetrapropylammoniumbromid-Kristalle aus. Sie werden abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 162 g (63 % bezogen auf Tripropylamin)

Beispiel 2

135 g (1,09 mol) Propylbromid und 140 g (0,96 mol) Tripropylbromid werden mit der Mutterlauge aus Beispiel 1 zusammengegeben und erneut 6 Stunden bis 130 ° C erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung fallen Tetrapropylammoniumbromid-Kristalle aus. Ausbeute: 174 g (65 % bezogen auf Tripropylamin)

Diese Mutterlauge kann erneut eingesetzt werden. Durch Einengen auf die Hälfte des Volumens können aus der Mutterlauge noch weitere 50,8 g (19 % bezogen auf Tripropylamin) Tetrapropylammoniumbromid isoliert werden.

Beispiel 3

Versuch analog zu Beispiel 1, jedoch mit 50 ml Dimethylformamid durchgeführt. Ausbeute: 131 g (49 % bezogen auf Tripropylamin).

Beispiel 4

Versuch analog zu Beispiel 1, jedoch mit 600 ml Dimethylformamid durchgeführt. Ausbeute: 115 g (93 % bezogen auf Tripropylamin)

5

Beispiel 5

125 g (1 mol) Propylbromid und 140 g (0,96 mol) Tripropylbromid werden mit 200 ml Nitromethan 12
10 Stunden unter Rühren bei 50 °C erwärmt. Beim Abkühlen der so hergestellten Lösung fallen
Tetrapropylammoniumbromid-Kristalle aus. Sie werden abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 121 g (47,5 %
bezogen auf Tripropylamin)

Durch Einengen der Mutterlauge können noch weitere 92 g (36 % bezogen auf Tripropylamin)
Tetrapropylammoniumbromid isoliert werden.

15

Verwendungsbeispiel

643 g Wasserglas (375,6 g/l SiO₂, 109,8 g/l Na₂O) werden in 2 l Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt
20 man unter Rühren nacheinander 14,5 g Natriumaluminat, gelöst in 500 ml Wasser, 41,5 g Schwefelsäure
(96 Gew.-%), gelöst in 500 ml Wasser und 33 g Tetrapropylammoniumbromid aus Beispiel 1, gelöst in 100
ml Wasser zu.

Dieses Gel wird anschließend in einem Stahlautoklaven gefüllt und bei 150 °C 78 Stunden kristallisiert.
Nach beendeter Kristallisation wird das Produkt abfiltriert, gewaschen, bei 120 °C getrocknet und calciniert
25 (500 °C /24 h). Dieses Alumosilikat ist ein gut kristallisiertes Produkt, das die Röntgenbeugungslinien des
bekanntesten Zeolithen ZSM-5 aufweist.

Ansprüche

30

1. Verfahren zur Herstellung von Tetrapropylammoniumbromid, dadurch gekennzeichnet, daß man
Tripropylamin mit Propylbromid in einem polaren Lösungsmittel bei einer Temperatur von 60 bis 160 °C
umsetzt.

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X,P	CHEMICAL ABSTRACTS Band 108, Nr. 19, 9. Mai 1988, Seite 598, Spalte 1, Zusammenfassung Nr. 166930 b, Columbus, Ohio, USA; SHEN YUSHENG et al.: "Aggregation of ion pairs and synthesis of six symmetrical tetraalkylammonium bromide salts. IV."; & Ziran Kexue Xuebao 1987, Nr. 3, 113-116 (Kat. X) ---	1	C 07 C 85/04 C 07 C 87/30
X	PETROCHEMIA Band 23, 1983, Nr. 2-3, Seite 69-72; D. MRAVEC et al.: "Kinetika kvarternizacie tri-n-propylaminu n-propylbromidom A n-propyljodidom" * Seiten 69-72 * ---	1	
A	US-A-3 965 178 (JOHNSON et al.) * das ganze Dokument * ---	1	
A	BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT 35. Jahrgang, 1902, P. JACOBSON: "Das Tetrapropylammoniumjodid" * Seite 774 * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	EP-A-0 104 107 (CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUEBEC) * Seite 12, Zeilen 6-8; Seite 15, Zeilen 19-26 * -----	1	C 07 C 85/00 C 07 C 87/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 10-05-1989	Prüfer RUFET J.M.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			